

# UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN I

Von J. BALOG, J. CSÁSZÁR und E. SKRIBÁNEK

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Sept. 1961.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der aus o-Vanillin und Salizylaldehyd mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen untersucht. Zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe werden mit ihren Analysedaten und Schmelzpunkt-Werten besprochen. Die Struktur der in Alkohol-, Pyridin- und DimethylsulfoxydLösung zwischen 210–1200 m $\mu$  ausgemessenen Spektren läßt darauf schließen, daß es sich um Komplexe mit kovalenter Bindung handelt. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen  $d-d$  Übergänge sind in keinem Falle mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen. Die Komplexe sind gegen Säuren und Basen sehr empfindlich. In 0,1 n-HCL- und 0,1 n-NaOH-Lösungen tritt der vollständige Zerfall des Komplexes und der Schiff-Base ein. Das Spektrum zeigt dann die für die freie Aldehydkomponente charakteristische Struktur.

## 1. Einleitung

Auf Grund gruppentheoretischer und quantenmechanischer Berechnungen [1–5] ist der Lichtabsorptionsmechanismus der einfacher aufgebauten elektrovalent und kovalent gebundenen Komplexe als geklärt anzusehen. Im Falle größerer, mehrere Ringe enthaltender Liganden wären aber so viele Faktoren bei der Durchführung der Bandenzuordnung in Betracht zu ziehen, daß dies die derzeitige Leistungsfähigkeit der quantenmechanischen Berechnungen übersteigt. Zur Lösung dieser Frage erscheint es zweckmäßig, einen möglichst reichen Stoff von Versuchen zu sammeln, in dessen Besitz — mit Berücksichtigung aller wichtigeren physikalisch-chemischen Eigenschaften — die Struktur der Absorptionsspektren leichter zu deuten sein wird.

In der bisherigen Literatur sind nur wenige auf die Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe aromatischer Schiff-Basen bezügliche Daten zu finden [6, 7]. In gegenwärtiger Arbeit, welche den ersten Teil einer Reihe von Untersuchungen bildet, wünschen wir zur Lösung des obengenannten Problems Daten zu liefern.

## 2. Strukturfragen

Die Kelatkomplexe bilden sich im allgemeinen nach der Koordinationszahl vier (planarquadratisch oder tetraedrisch) und sechs (oktaedrisch). Es hängt von der Differenz zwischen der Elektronegativität des Metalls und des Donoratoms ab, ob sich eine planare oder eine tetraedrische Form bildet [8]. Ist diese Differenz

groß, so bilden sich vorwiegend elektrovalente, eventuell tetraedrische Komplexe, doch sind hier noch mehrere anderweitige Faktoren in Betracht zu ziehen [9].

Im Laufe seiner Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Stereochemie und den Eigenschaften des Metalls stellte MELLOR [10] fest, daß die Übergangsmetalle in einer solchen Weise kovalente Komplexe bilden, daß die Anzahl der ungepaarten Elektronen bei der ausgebildeten Konfiguration am kleinsten sei.

LIFSCHITZ *u. a.* [11] wiesen nach, daß der Unterschied zwischen der Stabilität der elektrovalenten und der kovalenten Form gering ist: folglich können sich die beiden Formen leicht ineinander umwandeln.

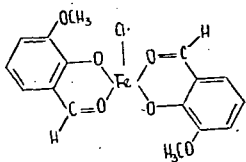


Fig. 1.

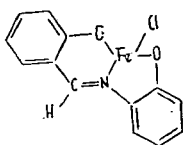


Fig. 2.

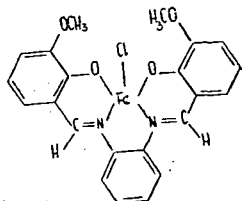


Fig. 3.

Die untersuchten Komplexe enthalten bi- (Fig. 1), tri- (Fig. 2) und tetradentate (Fig. 3) Liganden. Bei sämtlichen Komplexen ist eine planarquadratische Anordnung wahrscheinlich: eine Ausnahme bildet Salizylaldimin-Fe(III). Bei letzterer Verbindung ergibt die Einbindung der drei Ligandmoleküle eine oktaedrische, eventuell deformiert oktaedrische Struktur der Koordinationszahl sechs. Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Donoratome besitzen die sich bildenden Komplexe eine sehr niedrige ( $C_{2v}$ ), oder noch niedrigere Symmetrie. Falls die 5 ungepaarten Elektronen des Fe(III)-Ions im Komplex unverändert verbleiben, hat die Symmetrie keinen Einfluß auf die Art der Term-aufspaltung. Tritt bei der Komplexbildung eine Änderung in der Anzahl der ungepaarten Elektronen ein (mit 1 bzw. 3 ungepaarten Elektronen), so muß infolge der niedrigen Symmetrie eine maximale Term-aufspaltung eintreten.

### 3. Versuchsergebnisse und deren Diskussion

Die untersuchten Komplexe wurden teils von MIKLAY [13], teils von uns selbst hergestellt. Die bei der Herstellung benutzten Methoden stimmen mit den allgemeinen Methoden der Darstellung von Kelatkomplexen überein. Es wurde durch Vereinigung entsprechender Mengen des Aldehyds und des Amins zuerst die freie Schiff-Base hergestellt, dann dessen Alkohollösung mit der wäßrigen Lösung von  $FeCl_3$  reagieren gelassen. Nach Kochen mit Rückfluß wurde das sich ausscheidende mikrokristalline Produkt filtriert und erst mit heißem, dann mit kaltem Alkohol gewaschen. Da die Verbindungen im allgemeinen nicht umkristallisiert werden können, wurde die entsprechende Reinheit durch wiederholtes Waschen mit Alkohol erreicht. Die Analysedaten (N% und Fe%), sowie die Schmelzpunktwerte der Verbindungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Aus der Übersicht der Kurven ergibt sich, daß in den Absorptionsspektren der Komplexe in einzelnen Fällen zu Erregungsprozessen des gebundenen Liganden

Tabelle I

No	Komplex	N%		Fe%		Schmelzpunkt.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	o-Vanillin-Fe(III)Cl	—	—	14.19	15.00	168°
2.	o-Vanillin-o-fenilen-diimin-Fe(III)Cl	5.59	5.62	11.94	14.70	>350°
3.	Salicylaldimin-Fe(III)	10.10	5.61		12.39	
			10.04	13.40	12.02	>350°
			10.43		13.28	
4.	2-OH-Benzalanilin-Fe(III)Cl	5.79	5.41	11.54	13.35	
			5.49		11.80	
5.	Salicylaldehyd- $\beta$ -naftilamin-Fe(III)Cl	4.80	4.87	9.57	11.62	212°
			4.93		9.58	
6.	2-OH-Benzal-2-OH-anilin-Fe(III)Cl	4.63	4.59	18.49	9.59	225°
			4.61		18.27	
7.	2-OH-Benzal-p-toluidin-Fe(III)Cl	5.48	5.30	10.91	11.11	>350°
			5.40		10.86	
8.	Salicylaldehyd-p-aminodimethyl-anilin-Fe(III)Cl	9.84	9.69	9.80	9.90	215°
			9.72		9.78	
9.	o-Vanillin-p-fenilen-diamin-Fe(III)Cl	5.59	5.59	11.94	12.01	169°
			5.61		12.04	
10.	Salicylaldehyd-p-anisidin-Fe(III)Cl	5.15	5.19	10.27	10.18	>350°
			5.16		10.41	225°

gehörige hohe Banden nachweisbar sind (Fig. 4, 6, 13). Im allgemeinen ist aber im Vergleich mit den Spektren der Liganden eine wesentliche Änderung zu bemerken (Fig. 5, 7, 8 bis 12). Die Struktur der Kurven ist verwaschen, auf dem ganzen Gebiete sind zahlreiche Inflexionen, Nebenmaxima zu beobachten. Es ist zu beachten, daß im langwelligen Gebiete auch über 450 m $\mu$  verwaschene Banden mittlerer Intensität erscheinen (Tabelle II).

Es ist als bemerkenswert zu erwähnen, daß die Kurve der Pyridinlösung, im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Übergangsmetallkomplexe, nur in einzelnen Fällen eine Steigerung der Extinktion aufweist, während in anderen Fällen keine bedeutende Extinktionsänderung auftritt, oder eine Verminderung der Extinktion zu beobachten ist. Die Spektren der Pyridinlösungen zeigen gegenüber denjenigen der Alkohollösungen keine wesentlichen Änderungen der Struktur. Das läßt darauf schließen, daß bei der Komplexbildung entweder ein elektrovalenter (fünf ungepaarte Elektronen), oder ein äußerst stabiler kovalenter Komplex (ein ungepaartes Elektron) zustandekommt. Jedenfalls tritt hier die z. B. bei den Ni(II)-Kelaten in vielen Fällen bemerkbare Änderung des Spektrums nicht auf.

Die Absorptionsspektren der Komplexe wurden auch in Dimethylsulfoxyd (DMSO) ausgemessen. Sowohl aus den Daten der Tabelle II als auch aus den Figuren 4—13 geht hervor, daß die Pyridin- und DMSO-Lösungen eine in hohem Maße ähnliche Struktur der Spektren angeben, doch ist die Intensität der entsprechenden Banden in letzterem Lösungsmittel wesentlich größer.

In sauren bzw. basischen Medien ist eine einschneidende Strukturänderung zu beobachten. Bei den untersuchten Fe(III)-Komplexen erscheinen in saurem bzw. basischem Medium scharfe Banden (Tabelle III, Fig. 14 und 15) und man erhält ein Absorptionsspektrum, das demjenigen des gebundenen Liganden ähnlich ist. In saurer Lösung ist die Lage der Banden mehr oder weniger beständig, in einem

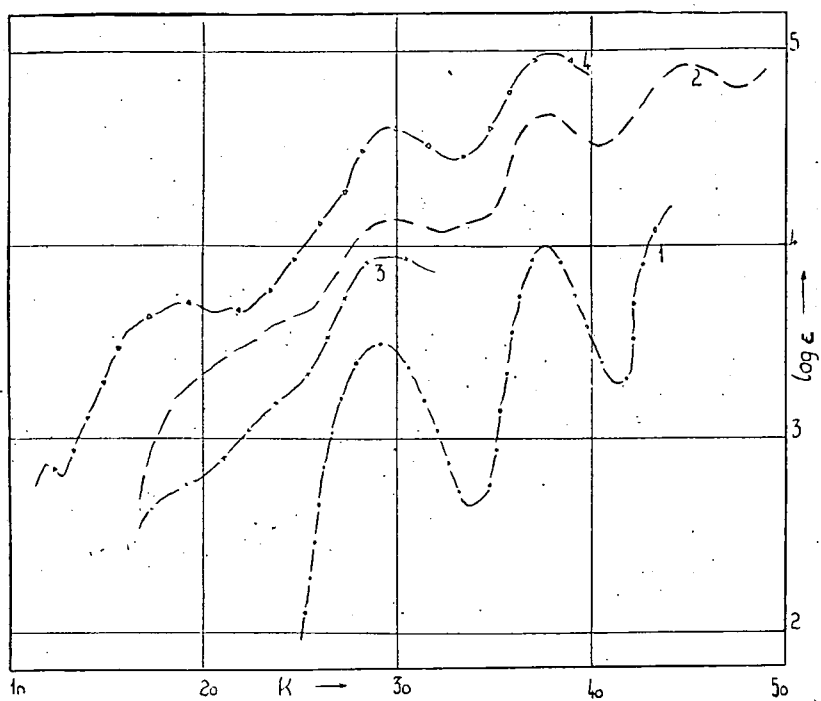


Fig. 4. Kurve 1 : o-Vanillin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 2 : in Methanol; Kurve 3 : in Pyridin (cc = 0.0000609);  
 Kurve 4 : in DMSO (cc = 0.000003947).

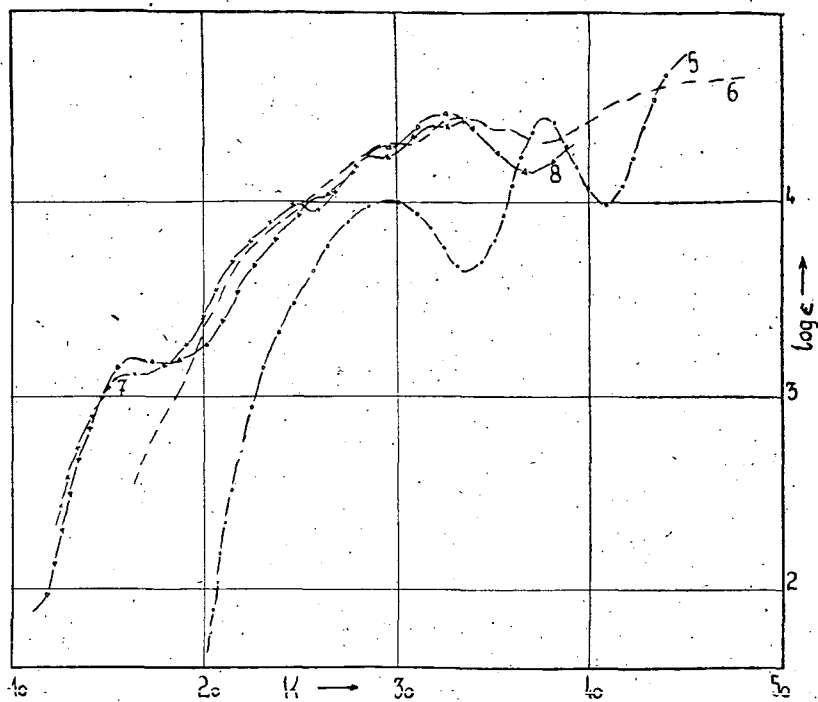


Fig. 5. Kurve 5 : o-Vanillin-o-fenilendiamin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 6 : in Äthanol; Kurve 7 : in Pyridin ( $cc = 0.00008983$ ); Kurve  
 8 : in DMSO ( $cc = 0.00008556$ )

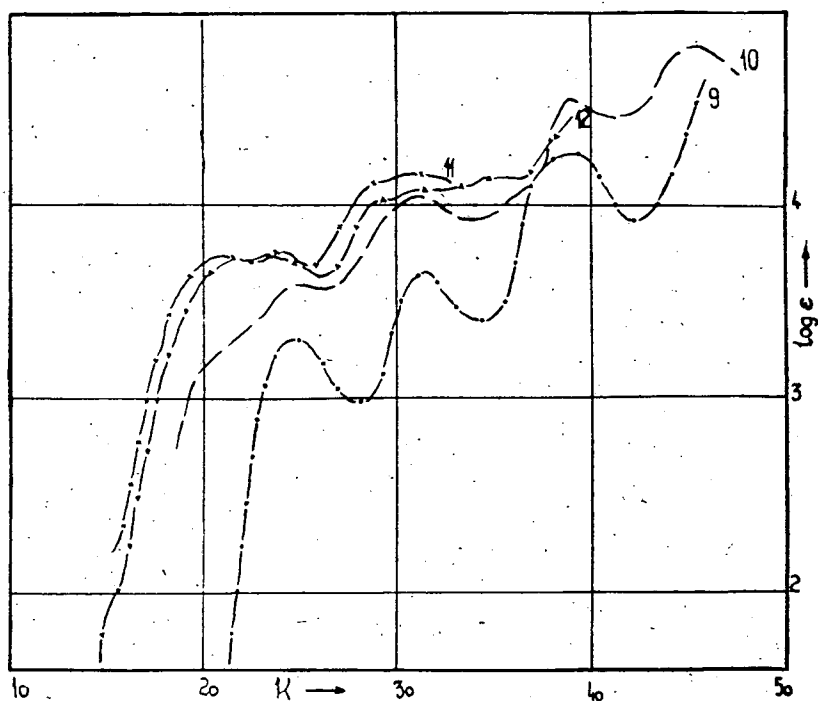


Fig. 6. Kurve 9 : Salicylaldehyd in Äthanol; Fe(III)-Komplex;  
 Kurve 10: in Methanol; Kurve 11 : in Pyridin  
 ( $c = 0.0000577$ ); Kurve 12 : in DMSO ( $c = 0.00009617$ ).

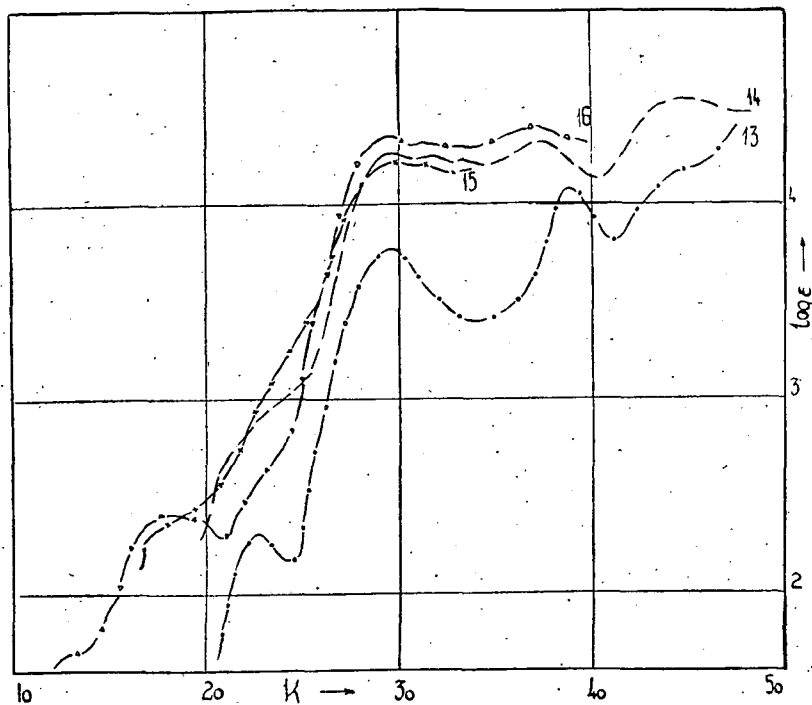


Fig. 7. Kurve 13 : 2-OH-Benzalanilin in Äthanol; Fe(III)-Komplex;  
 Kurve 14 : in Methanol; Kurve 15 : in Pyridin  
 (cc : 0.0001074); Kurve 16 : in DMSO (cc : 0.00008274).

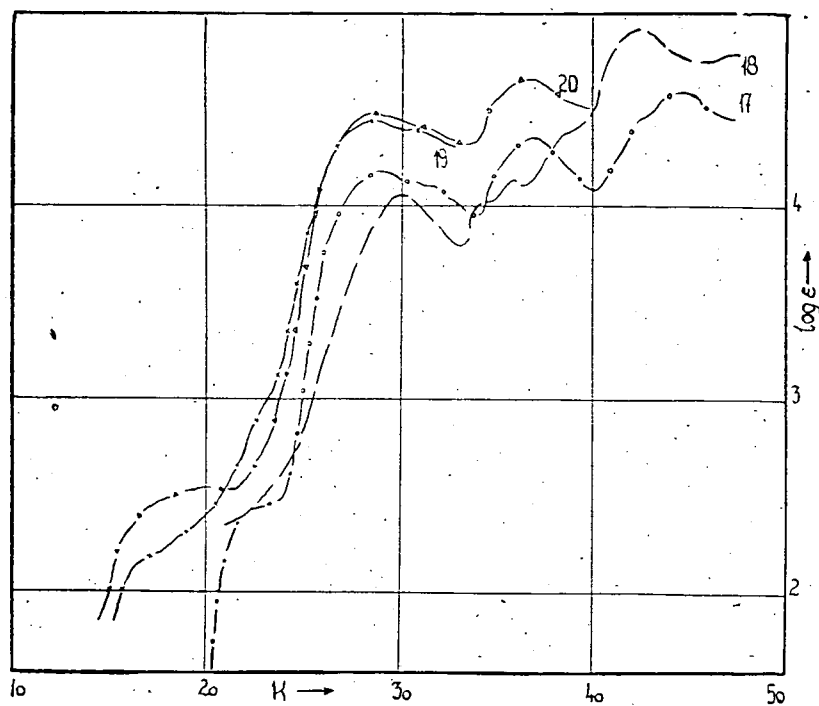


Fig. 8. Kurve 17 : Salicylaldehyd- $\beta$ -naphtylamin in Äthanol;  
 Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 18 : in Äthanol; Kurve 19 : in  
 Pyridin (cc : 0.0001234); Kurve 20 : in DMSO  
 (cc : 0.00006854).



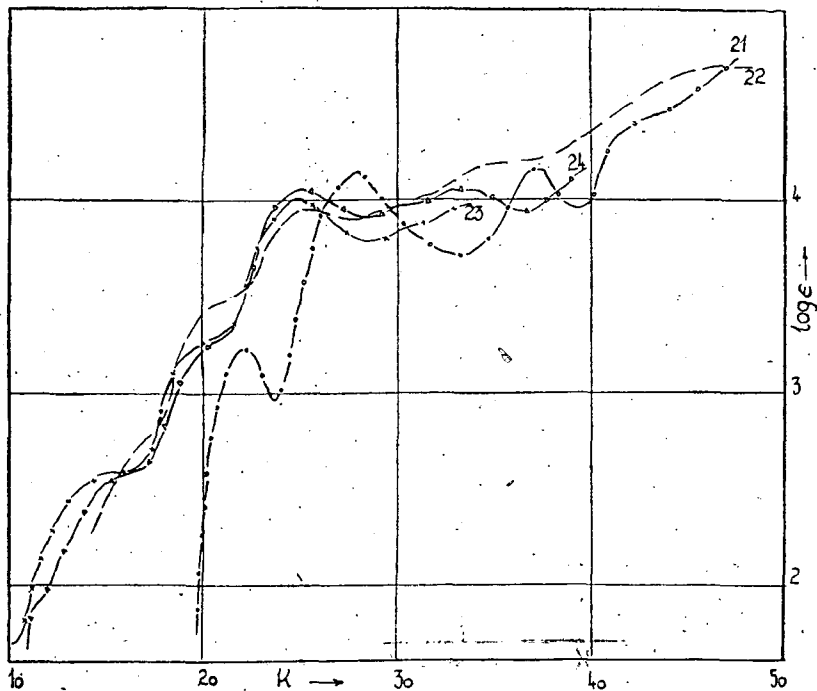


Fig. 9. Kurve 21 : 2-OH-Benzal-2'-OH-anilin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 22 in Äthanol; Kurve 23 : in Pyridin (cc : 0.0001587);  
 Kurve 24 : in DMSO (cc : 0.0001323).

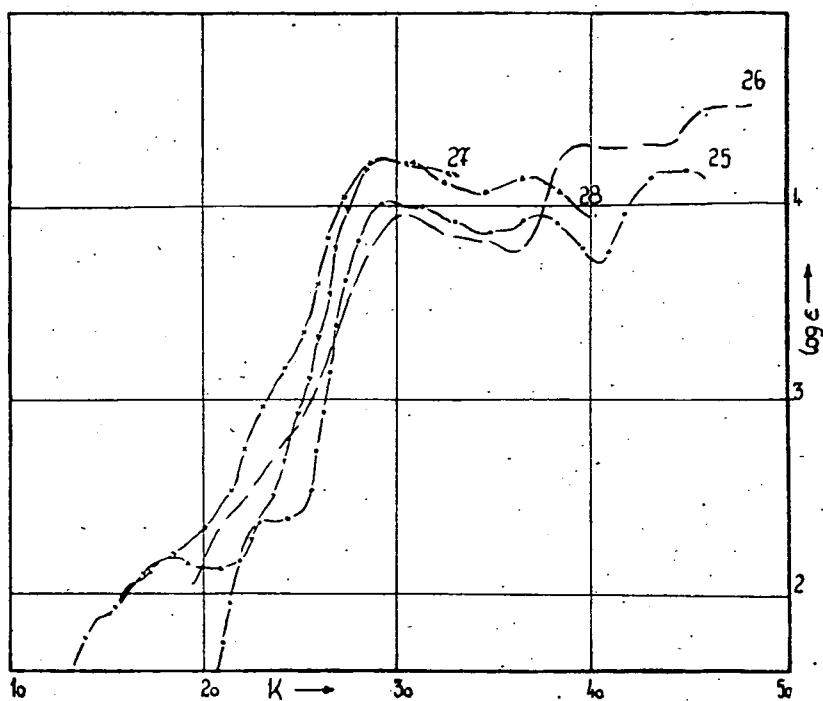


Fig. 10. Kurve 25 : 2-OH-Benzal-p-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 26 : In Äthanol; Kurve 27: in Pyridin  
 (cc : 0.0002775); Kurve 28 : in DMSO (cc : 0.00007819).

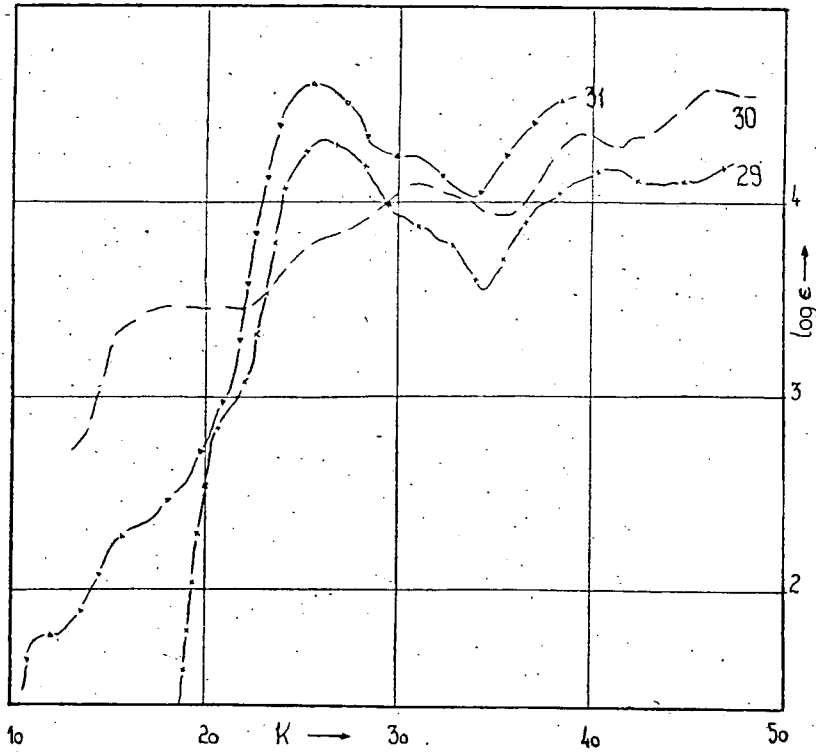


Fig. 11. Kurve 29 : Salicylaldehyd-p-amino-dimethylanilin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 30 in Äthanol (cc : 0.0001404); Kurve 31 : in DMSO (cc : 0.00007021).

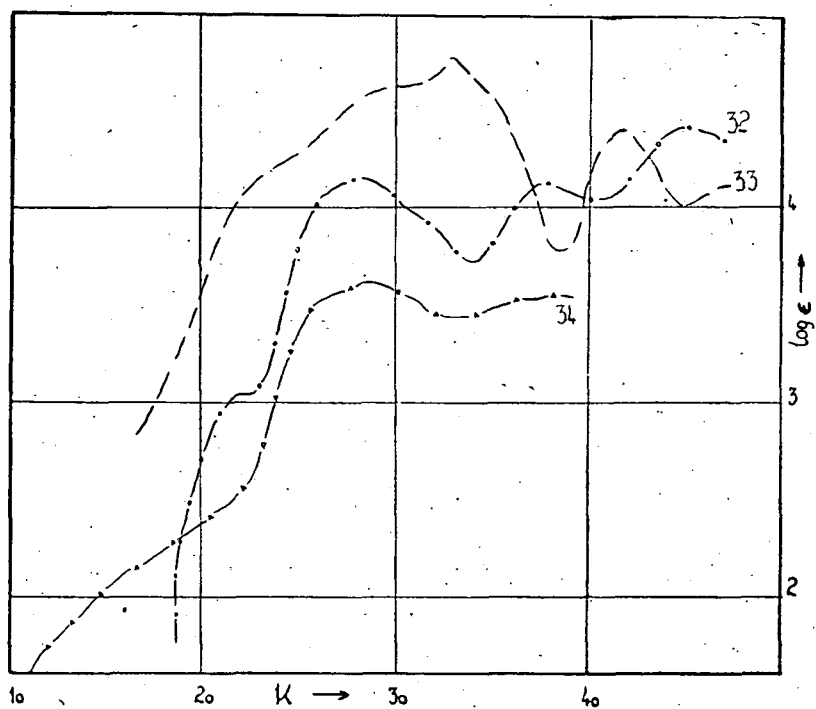


Fig. 12. Kurve 32 : o-Vanillin-p-fenilendiamin in Äthanol; Fe(III)ClKomplex;  
 Kurve 33 : in Äthanol (cc : 0.00002566); Kurve 34 : in DMSO  
 (cc : 0.00004278).

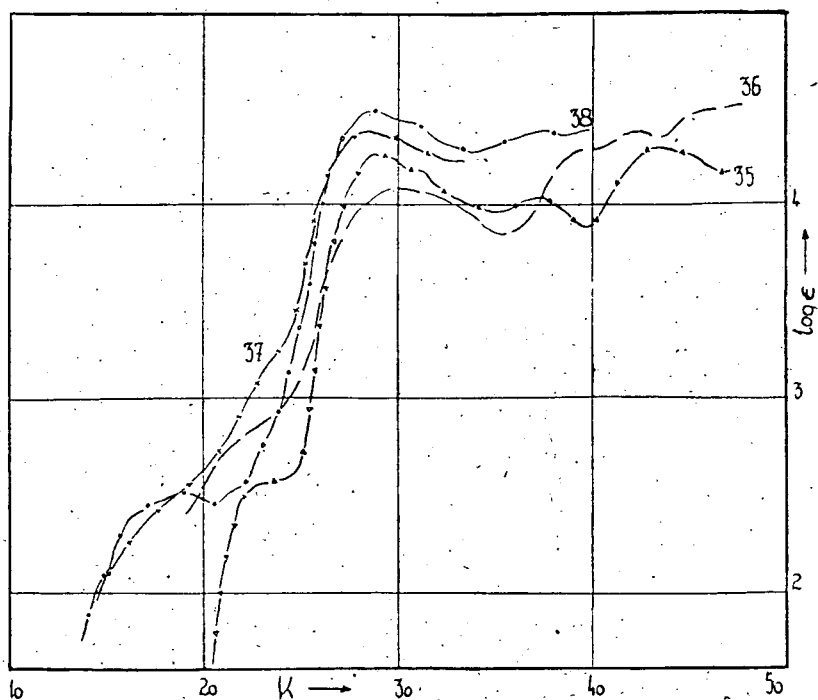


Fig. 13. Kurve 35 : Salicylaldehyd-p-anizidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 36 : in Äthanol; Kurve 37 : in Pyridin  
 (cc : 0.0001141); Kurve 38 : in DMSO (cc : 0.00007358).

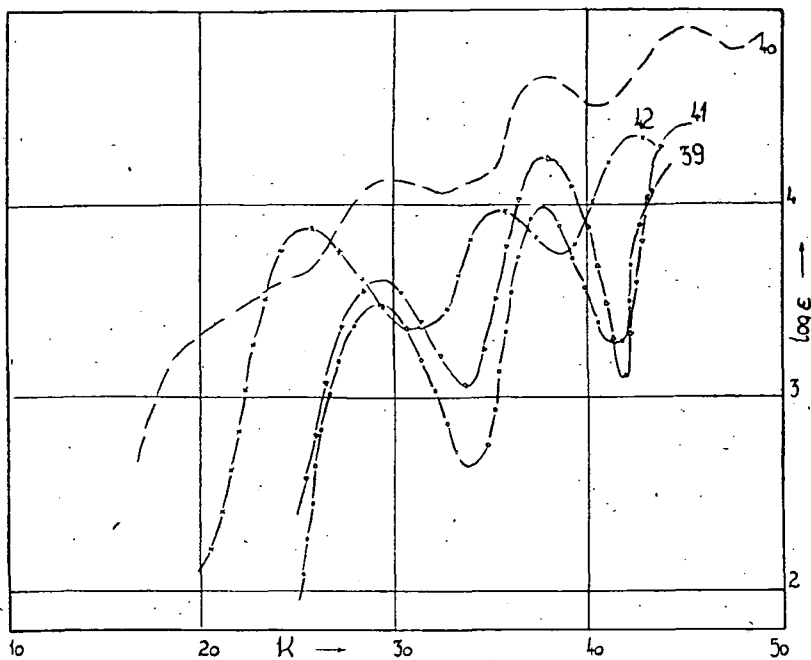


Fig. 14. Kurve 39 : o-Vanillin in Methanol; Fe(III)Cl-Komplex;  
 Kurve 40 : in Methanol; Kurve 41 : in 0,1 N HCl-Methanol;  
 Kurve 42 : in 0,1 N NaOH-Methanol  
 (cc : 0.0001668).

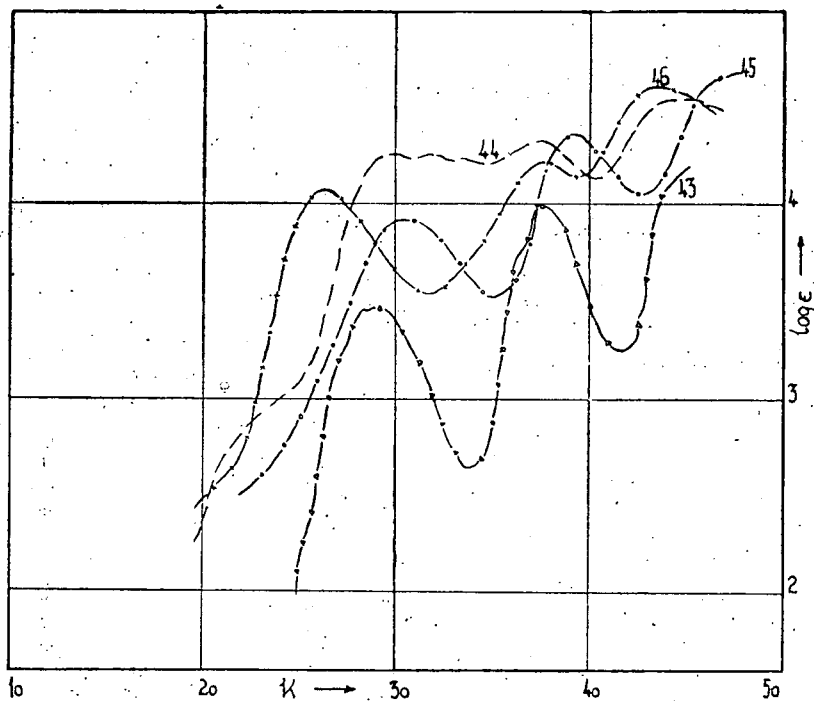


Fig. 15. Kurve 43 : Salicylaldehyd in Äthanol; 2-OH-Benzalanilin-Fe(III)Cl-Komplex; Kurve 44 : in Äthanol; Kurve 45 : in 0,1 N HCl-Methanol; Kurve 46 : in 0,1 N NaOH-Methanol (cc : 0.0000747).

basischen Medium verschieben sich dagegen die charakteristischen Banden des gebundenen Liganden beträchtlich in Richtung der langen Wellen.

Das System der Anordnung  $d^5$  ist vom Standpunkt der Kristallfeldtheorie äußerst interessant. Der Grundzustand des freien Metallions ist  ${}^6S$ . Weitere Sextettzustände sind nicht vorhanden: die höheren Zustände sind alle Quartette ( ${}^6S: 0\text{ cm}^{-1}$ ;  ${}^4G: 32000\text{ cm}^{-1}$ ;  ${}^4P: 35100\text{ cm}^{-1}$ ;  ${}^4D: 38500\text{ cm}^{-1}$  und  ${}^4F: 52100\text{ cm}^{-1}$  [14]. In schwachem Felde ( $d^3$ ,  $d^2$ ) ist die Aufspaltung des Grundterms gleich Null [13]. Im Spektrum der elektrovalenten, normal paramagnetischen ( $\text{FeF}_6^{3-}$ )  $\text{Fe(III)}$ -Verbindungen auftretenden Banden entsprechen den Übergängen zwischen der Schale  ${}^6A$  und den Quartettschalen. Das äußert sich auch in den Extinktionswerten der erwähnten Banden ( $\epsilon = 0,2\text{--}0,5$ ). Im Falle eines starken Feldes ( $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ ) ( $d^5$ ) paaren sich die  $d$ -Elektronen, der Komplex ist einem Elektron entsprechend paramagnetisch. Obwohl konkrete quantenmechanische Berechnungen bezüglich dieser Verbindungsgruppe nicht zur Verfügung stehen, ist anzunehmen, daß bei den untersuchten Verbindungen mit der Ausbildung eines starken Ligandenfeldes zu rechnen ist. Die Entscheidung dieser Frage werden die im Gange befindlichen magnetischen Untersuchungen in hohem Maße fördern.

Tabelle II

No	Verbindung	Lösungsmittel	Banden ( $m\mu$ und $\log \epsilon$ )						
1.	Ligand	Alk.	—	—	343	—	—	266	—
					(3.48)			(4.00)	
		Alk.	—	[520]	336	—	—	264	223
				(3.26)	(4.12)			(4.66)	(4.92)
		Pyridin	—	[520]	340	—	—	—	—
2.	Ligand			(2.70)	(3.93)				
		DMSO	—	520	340	—	—	264	—
				(3.69)	(4.60)			(4.98)	
		Alk.	—	—	—	338	—	266	—
						(4.02)		(4.45)	
3.	Ligand	Alk.	—	[445]	340	—	300	—	—
				(3.82)	(3.31)		(4.45)		
		Pyridin	—	[640]	400	335	—	—	—
				(3.12)	(4.01)	(4.25)			
		DMSO	—	620	—	[335]	312	—	—
4.	Ligand			(3.20)		(4.29)	(4.46)		
		Alk.	—	—	402	—	317	255	—
					(3.30)		(3.66)	(4.26)	
		Alk.	—	[480]	402	—	320	256	216
				(3.27)	(3.59)		(4.04)	(4.56)	(4.81)
5.	Ligand	Pyridin	—	470	420	—	—	—	—
				(3.74)	(3.76)				
		DMSO	—	470	—	—	330	—	—
				(3.72)			(4.04)		
		Alk.	—	437	—	338	—	257	227
6.	Ligand			(2.29)		(3.76)		(4.10)	(4.10)
		Alk.	—	[430]	—	340	—	270	224
				(2.95)		(4.26)		(4.32)	(4.54)
		Pyridin	—	[590]	—	335	—	—	—
				(2.30)		(4.22)			
7.	Ligand	DMSO	—	540	—	335	—	272	—
				(2.40)		(4.36)		(4.41)	



No	Verbindung	Lösungsmittel	Banden ( $m\mu$ und $\log \epsilon$ )							
5.	Ligand	Alk.	—	475 (2.44)	—	345 (4.19)	—	—	270 (4.37)	225 (4.59)
		Alk.	—	—	—	333 (4.05)	[292 (4.03)]	280 (4.15)	260 (4.39)	236 (4.93)
		Pyridin	[600 (2.18)]	—	—	350 (4.44)	—	—	—	—
		DMSO	520 (2.53)	—	—	345 (4.47)	—	272 (4.66)	—	—
		Alk.	—	—	445 (3.22)	361 (4.14)	—	272 (4.16)	—	238 (4.30)
6.	Ligand	Alk.	[630 (2.65)]	[490 (3.46)]	—	395 (3.95)	—	282 (4.20)	—	—
		Pyridin	[670 (2.58)]	[470 (3.74)]	410 (4.00)	—	—	—	—	—
		DMSO	[665 (2.52)]	[526 (3.13)]	—	400 (4.05)	300 (4.06)	—	—	—
		Alk.	—	—	[425 (2.38)]	—	340 (4.04)	—	269 (3.96)	227 (4.18)
		Alk.	—	[460 (2.44)]	—	—	325 (3.95)	—	254 (4.31)	235 (4.32)
7.	Ligand	Pyridin	[570 (2.15)]	—	[431 (3.00)]	—	344 (4.26)	—	—	—
		DMSO	[540 (2.18)]	—	—	—	340 (4.24)	—	272 (4.15)	—
	Fe(III)-Komplex	Alk.	—	[485 (2.84)]	—	384 (4.32)	—	—	—	245 (4.18)
		Alk.	[550 (3.46)]	—	[400 (3.82)]	322 (4.10)	—	—	254 (4.36)	218 (4.59)
		DMSO	[624 (2.28)]	—	390 (4.62)	[327 (4.24)]	—	—	250 (4.56)	—
9.	Ligand	Alk.	—	[454 (3.04)]	355 (4.16)	—	—	264 (4.16)	—	222 (4.42)
		Alk.	—	440 (4.16)	345 (4.60)	—	304 (4.77)	—	240 (4.40)	—
		DMSO	[555 (2.22)]	—	350 (3.62)	—	—	256 (3.55)	—	—
	Fe(III)-Komplex	Alk.	—	430 (2.56)	350 (4.25)	—	268 (4.04)	—	232 (4.29)	—
		Alk.	—	480 (2.70)	—	328 (4.08)	—	254 (4.28)	235 (4.38)	—
10.	Ligand	Pyridin	[550 (2.46)]	[435 (3.10)]	355 (4.38)	—	—	—	—	—
		DMSO	526 (2.52)	—	350 (4.49)	—	267 (4.39)	—	—	—

Die charakteristischen Banden des gebundenen Liganden gehören wahrscheinlich zu dem im Molekül der aromatischen Schiff-Base vor sich gehenden  $n \rightarrow \pi$  Übergängen. Im Falle von Komplexen ist naturgemäß auch mit Elektronenüber-sprungsprozessen verschiedener Typen zu rechnen. Die Richtung der Elektronenübertragung hängt von der Elektronegativität des Zentral-Ions und des Donoratoms ab; im gegenwärtigen Falle handelt es sich nach vorläufigen Untersuchungen um einen Ligand  $\rightarrow$  Fe(III)-Übergang. Hinsichtlich der Anzahl und der Höhe dieser



das Spektrum wird durch die charakteristischen Banden der ersteren (des Aldehyds) beherrscht. In einer NaOH-Lösung ist die Lage ähnlich, nur entsteht hier statt der Bildung eines Fe(III)-Chlorokomplexes ein basisches Fe(III)-Hydrat, bzw. das Na-Salz des Aldehyds. Aus Fig. 11 und 12 ist ersichtlich, daß in der basischen Lösung die Struktur etwas verwaschen wird, was eben den Hydrolyseprodukten des zentralen Metallions zuzuschreiben ist.

#### 4. Versuchsteil

Die Absorptionsspektren wurden mittels eines Beckmann DU-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das als Lösung- bzw. Vergleichsmittel benutzte Methanol, Äthanol und Pyridin wurde in der üblichen Weise, das DMSO durch Vakuumdestillation gereinigt.

#### Literatur

- [1] Griffith, J. S., L. E. Orgel.: Quart. Revs. (London), **11**, 381 (1957).
- [2] Moffitt, W., C. J. Ballhausen: Ann. Rev. Phys. Chem., **7**, 107 (1956).
- [3] Orgel, L. E.: J. Chem. Soc., 4756 1952, J. Chem. Phys., **23**, 1819 (1955).
- [4] Penney, W. G.: Trans. Faraday Soc., **35**, 627 (1940).
- [5] Griffith, J. S.: J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 1, 229 (1956).
- [6] Kiss, A., J. Hegedüs: Z. anorg. allg. Chem., **244**, 98 (1940).
- [7] Tsuchida, R., T. Tsumaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 527 (1938).
- [8] Bailar, J. C., Jr.: Chem. of the Coord. Comp. (Reinhold, New York, 1956) S. 173.
- [9] Selwood, P. W.: Magnetochemistry (Interscience, New York, 1956) S. 180.
- [10] Mellor, D. P.: Chem. Rev., **33**, 137 (1943).
- [11] Lifschitz, I., J. G. Bos, K. H. Dijkema: Z. anorg. allg. Chem., **242**, 97 (1939).
- [12] Mikiay, F.: Dissertation, Szeged (1944).
- [13] Orgel, L. E.: J. Chem. Phys., **23**, 1004 (1955).
- [14] „Atomic Energy Levels”, Nat. Bur. of Stand., Circular No. 467 (1952).

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) АРОМАТИЧЕСКИХ БАЗ ШИФФА. I.

И. Балог, И. Часар и Э. Шкрибанек

Был изучен комплекс Fe(III) базы Шиффа, образованной о-ванилиновыми и салициловыми ароматическими аминами. В статье аннотируется десять разных Fe(III)-хелатных комплексов с данными анализа и значениями т. пл. Структура спектров, измеренных в спиртовом, в пиридиновом и диметилсульфоксидном растворах между 210—1200 мкм, позволяет заключить, что мы имеем дело с комплексами с ковалентной связью. Полосы переходов  $d-d$ , характеризующих переходные ионы металла, не могут быть обнаружены с полной уверенностью ни в одном случае. Комплексы оказываются очень чувствительными к кислотам и основаниям. В растворах 0,1 н HCl и 0,1 н NaOH имеет место полное разложение комплекса и базы Шиффа. Спектр показывает структуру, характерную для свободного альдегидного компонента.